

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-026661**

(43)Date of publication of application : **29.01.1990**

(51)Int.Cl.

**B05B 9/04**

**B32B 15/08**

**B65D 83/38**

**C23C 30/00**

(21)Application number : **63-174238**

(71)Applicant : **OSAKA AEROSOL IND CORP  
DAIKIN IND LTD**

(22)Date of filing : **12.07.1988**

(72)Inventor : **OGURI KUNIO  
MEKATA SATOSHI  
SHINADA MINORU  
TOMIHASHI NOBUYUKI  
TERADA TSUTOMU  
SENDA AKIRA**

(54) **AEROSOL CAN**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To permit the production of an aerosol can resistant to a compound difficultly usable as the aerosol product by using the coating film consisting chiefly of polyvinylidenefluoride as a covering for the inner wall of the aerosol can.

**CONSTITUTION:** In an aerosol can to be filled with aerosol compositions difficultly usable as an aerosol article, a coating film consisting chiefly of polyvinylidenefluoride is used as a covering for the inner wall of a can such as made of iron, tinplate and aluminum. Also, the valve covered with the same coating film is used. The use of such coating film brings about resistance particularly to a polar medium liquid mixture containing the compound and oxidizing agent capable of giving off acid and/or oxygen. Therefore, the aerosol article can be produced even from the compound which has hitherto been difficultly usable to make this process technically feasible.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報(A) 平2-26661

⑬ Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)1月29日  
 B 05 B 9/04 8762-4F  
 B 32 B 15/08 102 B 7310-4F  
 7214-3E B 65 D 83/14 A※  
 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 エアゾール缶

⑯ 特 願 昭63-174238

⑰ 出 願 昭63(1988)7月12日

⑱ 発 明 者 大 栗 邦 雄 埼玉県春日部市柏壁東4丁目6番12号  
 ⑲ 発 明 者 目 加 多 昭 大阪府枚方市三矢町5番18-1007号  
 ⑳ 発 明 者 品 田 稔 京都府京都市伏見区淀本町173番地の12  
 ㉑ 発 明 者 富 橋 信 行 大阪府高槻市桜ヶ丘北町20-3  
 ㉒ 出 願 人 大阪エアゾール工業株 大阪府大阪市西区西本町2丁目5番19号  
 式会社  
 ㉓ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービ  
 ル  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名  
 最終頁に続く

年月 曜日 番号

1 発明の名称

エアゾール缶

2 特許請求の範囲

- 1 内面がポリビニリデンフルオライドを主成分とする塗膜で被覆された金属容器からなるエアゾール缶。
- 2 内面がポリビニリデンフルオライドを主成分とする塗膜で被覆されたバルブが設けられてなる請求項1記載のエアゾール缶。
- 3 極性媒体に酸および/または塩を発生しうる化合物および酸化剤を溶解させた溶液を含有する原液と噴射剤とからなるエアゾール組成物が請求項1または2記載のエアゾール缶に充填されてなるエアゾール製品。

3 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、従来エアゾール製品にすることが困難であったエアゾール組成物を充填することのできるエアゾール缶に関する。

【従来の技術および課題】

エアゾール製品に用いるエアゾール缶は、多量の製品が充填されるため金属缶に耐薬品性を与えるべくその内面に樹脂被覆が施されている。そうした被覆剤としては密着性、防食性、加工性の点からエポキシ樹脂が用いられているが、エポキシ樹脂被覆では防食性に問題があり、そのため医薬品、医薬部外品、整髪剤などをエアゾール組成物としようとするとき処方上の制約が多く、したがって従来は有効性を下げたエアゾール製品しか製造できなかった。

また、腐蝕性の強い酸や塩を発生しうる化合物と酸化剤を含む極性媒体混合物に耐えうるエアゾール缶はなく、そうした組成物をエアゾール化することは困難であった。

【課題を解決するための手段】

かかる課題を解決した本発明は、エアゾール

特

価の内面被覆としてポリビニリデンフルオライド（以下、PVdFという）を主成分とする塗膜を採用することを要旨とするものである。

〔作用および実施例〕

本発明におけるPVdFを主成分とする塗膜（以下、PVdF塗膜という）を形成するための塗膜形成組成物は、PVdF 100部（重量部、以下同様）に対してバインダー樹脂を1～100部、要すれば顔料、充填剤、染料、顔料などの通常の塗料用添加剤を40部まで含むものを溶剤に溶解または分散させたものが好ましい。

PVdFとしてはビニリデンフルオライド(VdF)の単独重合体でも他の単量体との共重合体でもよいが、共重合体とするときは耐薬品性を維持するためにVdFを少なくとも75%（重量%、以下同様）含有させるのが好ましい。共重合可能な単量体としては、たとえばエチレン、スチレン、プロピレン、イソブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、トリ

フルオロプロピレン、ヘキシン、ヘキサフルオロイソブチル、ビニルプロピオネート、ブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、フルオレート、フルオロアルキル、リシジルメタクリレート、ブチルビニルエーテル、エチル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ビニルメトキシシランなどができる。PVdFは公知の方法（特開40-9478号、特公開48-2685-21214号、特公開47-39592号などの各公報に記載される）で造る。

バインダー樹脂としては、耐熱性樹脂が好ましい。バインダー樹脂の耐熱性を向上させる。であり、PVdF 100部に対し、しくは5～10部であり、少

向上せず、多すぎるとPVdFの耐薬品性などの特性が損なわれる。バインダー樹脂の具体例としては、たとえばニホキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、アミドイミド樹脂、ポリパラバン酸、グリシジル基含有共重合体、ヒドロキシル基含有共重合体、カルボキシル基含有共重合体、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、芳香族ポリアミド、シリコーン樹脂、ポリエステルなどがあげられ、PVdFとの相溶性が乏しい樹脂の場合はグリシジル基、カルボニル基、イソシアネート基、ホスホノ基、ホスフィニコ基、

ビロリドン、シクロヘキサ、ルブアセテート、イソホロルケトン、フェニル、ブチロラケセテート、プロピレンカー、チルケトン、カルビトール、ルブタレート、グメチルアルホルムアミド、トリメチ、アセトンアルコール、ジブ、メチルカルビトール、テト、チルアセトン、アセトフェルブ、アセトン、セロソルセトニトリル、トリエチル、ゾニトリル、トリフェニル

## 特開平2-26661(3)

組成物の粘度が1～500cPとなるような量であるのが好ましい。

塗膜の形成法は、所定のエアゾール缶の形状に成形された金属容器の内面に塗膜形成組成物をスプレー法、ロールコーター法、ナイフコーター法、カーテンフローコーター法、ディッピング法などの方法で塗着し、約50～250℃、好ましくは約150～350℃の温度で焼付ける方法があげられる。塗膜の厚さは通常1～50μm、好ましくは5～30μmである。厚すぎると焼付け時の塗膜の剥離、泡立ち、後加工時の塗膜の剥離およびクラック発生の原因となり、薄すぎると防食性が不充分であり、ピンホールが生じる原因となる。

金属容器の材料は通常エアゾール缶に用いられている金属が採用でき、たとえば鉄、ブリキ、アルミニウム、ステンレススチール、チンプレート（表面処理合鋼板）などが用いられる。

また、エアゾール組成物が接触する他の部品、たとえば前記金属や銅合金、鋳合金製のバルブ

についても同様のPVdF塗膜を形成するのが好ましい。

本発明のエアゾール缶は、従来のエアゾール組成物はもとよりエアゾール組成物に溶解しにくかった酸および／または酸を発生しうる化合物と酸化剤を含む極性媒体混合液に対して特に活性を示す。酸または酸を発生しうる化合物としては、カルボキシル基含有化合物、エステル基含有化合物、スルホン酸基含有化合物、スルホニル基含有化合物、有機酸塩、硫酸、硫酸塩、第4級アンモニウム塩などがあり、具体例としてはたとえば安息香酸、クエン酸、クエン酸カリウム、クエン酸リチウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、サリチル酸、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸メチル、サリチル酸グリコール、酒石酸、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、乳酸、酪酸キニーネ、炭酸シンコニン、硫酸ストリキニーネ、硫酸モルヒネ、酢酸モルヒネ、酒石酸キニーネ、タンニン酸、塩酸モルヒネ、ホウ酸、ラウリル硫酸トリエタノールアミ

ン、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、チオグリコール酸、チオグリコール酸ナトリウムなどがあげられるがこれらのみに限定されるものではない。

酸化剤としては過酸化水素水、過塩素酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩や、次亜塩素酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、安息化二酸化塩素、臭素酸のカリウム塩、ナトリウム塩、過ホウ酸のナトリウム塩、カリウム塩などがあげられる。

これらを溶解または分散させる極性媒体としては水素結合力の大きい媒体であり、水のほか、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール類、ジグリム、テトラグリム、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ

エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類などの単独あるいは混合物があげられる。また、非極性媒体であるニトロメタン、トルエン、シクロヘキサン、ケロシン、イソパラフィンなどの炭化水素類あるいは1,1,1-トリクロルエタン、塩化メチレン、四塩化炭素、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類などは、極性媒体と混合して用いることができる。

本発明はこれらの酸および／または酸を発生しうる化合物と少なくとも1種の酸化剤を極性媒体に溶解または分散させた極性媒体混合物を原液とし、これを噴射剤と共に前記PVdF塗膜を内面に有するエアゾール缶に充填したエアゾール製品にも関する。

噴射剤としては分子中に少なくとも1個以上の水素原子を有するものが好ましく、具体例としてはメチルクロライド、ジクロロモノフルオロメタン（フロン21）、モノクロロジフルオロメタン（フロン22）、ジクロロトリフルオロエタン（フロン23）、モノクロロテトラフルオロ

# 特開 2007-091400

組成物の粘度が 1 ～ 500 cP となるような量であるのが好ましい。

塗膜の形成法は、所定のエアゾール缶の形状に成形された金属容器の内面に塗膜形成組成物をスプレー法、ロールコーター法、ナイフコーター法、カーテンフローコーター法、ディッピング法などの方法で塗布し、約 30 ～ 350℃、好ましくは約 150 ～ 320℃ の温度で焼付ける方法があげられる。塗膜の厚さは通常 1 ～ 50 μm、好ましくは 5 ～ 30 μm である。厚すぎると焼付け時の塗膜の剥離、泡立ち、後加工時の塗膜の剥離およびクラック発生の原因となり、薄すぎると防食性が不十分であり、ピンホールが生じる原因となる。

金属容器の材料は通常エアゾール缶に用いられている金属が採用でき、たとえば鉄、ブリキ、アルミニウム、ステンレススチール、チンプレート（表面処理合鋼板）などが用いられる。

また、エアゾール組成物が接触する他の部品、たとえば前記金属や銅合金、銅合金製のバルブ

についても同様の PVDF 塗膜を用いる。

本発明のエアゾール缶は、前記組成物はもとよりエアゾール罐に入った酸および／または酸を物と酸化剤を含む極性媒体混合液を示す。酸または酸を発生しては、カルボキシル基含有化合物、スルホン酸基含有化合物、有機酸塩、第 4 級アンモニウム塩などが含まれてはたとえば安息香酸、クエン酸、クエン酸リチウム、酢酸ナトリウム、サリチル酸、リチウム、サリチル酸メチル、サリル、酒石酸、酒石酸カリウム、ム、乳酸、酪酸キニーネ、酪酸ストリキニーネ、酪酸モルヒネ、酒石酸キニーネ、タンニン、ホウ酸、ラウリル炭酸トリ

ン、塩化ステアрилトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンザトニウム、チオグリコール酸、チオグリコール酸ナトリウムなどがあげられるがこれらのみに限定されるものではない。

酸化剤としては過酸化水素水、過塩素酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩や、次亜塩素酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、安定化二酸化塩素、臭素酸のナトリウム塩、ナトリウム塩、過ホウ酸のナトリウム塩、カリウム塩などがあげられる。

これらを溶解または分散させる極性媒体としては水素結合力の大きい媒体であり、水のほか、

エチレングリコールモノメチルエーテル類などの単独あるいは混合物。また、非極性媒体であるトルエン、シクロヘキサン、テトラフィンなどの炭化水素類あるいはクロロエタン、塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化合物は、極性媒体と混合して用い

本発明はこれらの酸および／または化合物と少なくとも 1 種の媒体に溶解または分散させた溶液とし、これを噴射剤と共に内面に有するエアゾール缶に注

## 特開

エタン（フロン124）、ジクロロジフルオロエタン（フロン122）、モノクロロジフルオロエタン（フロン122b）、ジフルオロエタン（フロン152）、ジメチルエーテル、プロパン、ブタン、イソブタンなどがあげられる。また、分子中に水素をもたない化合物であるトリクロロモノフルオロメタン（フロン11）、ジクロロジフルオロメタン（フロン12）、トリクロロトリフルオロエタン（フロン113）、ジクロロテトラフルオロエタン（フロン114）なども上記噴射剤と混合して用いることができる。

原液の各成分の処方、原液と噴射剤との配合割合などは用途に応じて適宜選定すればよい。

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

## 実施例1

外径50mm、高さ130mmのアルミニウム製のエアゾール缶の内面に第1表に示す表面コート処理を施し、つぎに示す処方の消炎鎮痛剤を充填

し、第1表に示す内面コート用アルミニウム製のバルブを装着し品を作製した。

## （消炎鎮痛剤処方）

サリチル酸メチル

サリチル酸グリコール

メントール

エタノール

精製水

ジメチルエーテル

ブタン

これらの各エアゾール製品を  
および密閉で12か月間放置して  
バルブ内表面の状況の変化を  
結果を第1表に示す。

なお、評価はつぎの基準で

◎：全く異常なし

○：コーティング層に若干あり

△：コーティング層にブリストー発生

×：コーティング層が剥離し、基材に腐食発生

【以下余白】

第 1 表

実験 番号	コーティング層の種類	
	缶 内 面	バルブ内
1	PVdF	PVdF
2	PVdF	陽極酸化
3	PVdF	エポキシ樹脂
4	PVdF	マイコフレックス
5	エポキシフェノール樹脂	PVdF
6	エポキシフェノール樹脂	陽極酸化
7	エポキシフェノール樹脂	エポキシ樹脂
8	エポキシフェノール樹脂	マイコフレックス
9	エポキシシリカ樹脂	PVdF

第2表に示す各エアソール製剤を第3表に示す構造のエアソール缶にバルブを装着した容器に充填し、実施例1と同様にして缶内面およびバルブ内面の状態を調べた。

結果を第3表に示す。

〔以下余白〕

[illegible]



特

知 3 表

実施例	販別例	材 質			
		内 面		外 面	
		材 質	内面コーティング膜	材 質	外面コーティング膜
2-1 2-2 2-3	2	アルミニウム アルミニウム アルミニウム	PVdF エポキシフェノール樹脂 マイコフレックス	アルミニウム アルミニウム アルミニウム	PVdF エポキシ樹脂 マイコフレックス
3-1 3-2	3	アルミニウム アルミニウム	PVdF エポキシフェノール樹脂	アルミニウム アルミニウム	PVdF エポキシ樹脂
4-1 4-2 4-3	4	ブ リ キ ブ リ キ ブ リ キ	PVdF PVdF エポキシフェノール樹脂	ブ リ キ ブ リ キ ブ リ キ	PVdF ステンレススチール 204 エポキシ樹脂
5-1 5-2 5-3	5	アルミニウム アルミニウム アルミニウム	PVdF エポキシフェノール樹脂 マイコフレックス	アルミニウム アルミニウム アルミニウム	PVdF エポキシ樹脂 マイコフレックス
6-1 6-2	6	ブ リ キ ブ リ キ	PVdF エポキシフェノール樹脂	ブ リ キ ブ リ キ	PVdF エポキシフェノール樹脂
7-1 7-2	7	アルミニウム アルミニウム	PVdF エポキシフェノール樹脂	アルミニウム アルミニウム	PVdF エポキシフェノール樹脂
8-1 8-2 8-3	8	アルミニウム アルミニウム アルミニウム	PVdF エポキシフェノール樹脂 マイコフレックス	アルミニウム アルミニウム アルミニウム	PVdF エポキシフェノール樹脂 マイコフレックス

## 【発明の効果】

本発明によれば、従来エアゾール製品にしにくかった化合物に対しても腐蝕にすぐれた耐性を示すエアゾール缶を提供することができ、従来にない幅広い有効性をもつエアゾール製品を提供することができる。

特開平

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
B 65 D 83/38		
C 23 C 30/00	Z	6813-4K
⑫発 明 者 寺 田	勉	大阪府高槻市塚原 1 丁目 7 - 15 - 203
⑫発 明 者 千 田	彰	大阪府摂津市一津屋 2 - 21 - 21

平成 2.

第2部門(1)

正 誤 表

(平成2年5

特 公 開 番 号	許 号	分 類	識別記号	箇 所	誤
平 2-28681		B05B 9/04 B32B 15/08	1 0 2	出願人名称 (目次とも)	大阪エアゾール工業 大 株式会社 株